

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom



Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 27 januari 2000 onder nummer 1014201,  
ten name van:

**DSM N.V.**

te Heerlen

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Werkwijze voor de hydrogenering van een polymeer dat is opgebouwd uit  
dieenmonomeereenheden en monomeereenheden die een nitrilgroep bevatten",  
onder inroeping van een recht van voorrang, gebaseerd op de in Nederland op  
9 juli 1999 onder nummer 1012554 ingediende aanvraag om octrooi, en  
dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 3 januari 2002

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,  
voor deze,

drs. N.A. Oudhof

UITTREKSEL

Werkwijze voor de hydrogenering van een

5 polymeer dat is opgebouwd uit geconjugeerde  
dieenmonomereenheden en monomeereenheden die een  
nitrilgroep bevatten, waarbij de hydrogenering wordt  
uitgevoerd in aanwezigheid van hydrazine, en een  
oxiderende verbinding, waarbij de hydrogenering wordt

10 uitgevoerd in aanwezigheid van een radicaalvanger.  
Als polymeer wordt bij voorkeur NBR gebruikt.

WERKWIJZE VOOR DE HYDROGENERING VAN EEN POLYMEER DAT IS  
5 OPGEBOUWD UIT DIEENMONOMEEREENHEDEN EN MONOMEEREENHEDEN  
DIE EEN NITRILGROEP BEVATTEN

De uitvinding heeft betrekking op een  
werkwijze voor de hydrogenering van een polymeer dat is  
10 opgebouwd uit geconjugeerde dieenmonomeereenheden en  
monomeereenheden die een nitrilgroep bevatten, waarbij  
de hydrogenering wordt uitgevoerd in aanwezigheid van  
hydrazine en een oxiderende verbinding.

Van polymeren die zijn opgebouwd uit  
15 geconjugeerde dieenmonomeereenheden en monomeereenheden  
die een nitrilgroep bevatten, zoals bijvoorbeeld  
nitrilbutadieenrubber (NBR), kunnen de in de  
polymeerketen aanwezige dubbele bindingen geheel of  
gedeeltelijk worden gehydrogeneerd. Na de hydrogenering  
20 zijn de polymeren bijvoorbeeld minder gevoelig voor  
oxidatieve degradatie bij verhoogde temperatuur en  
kunnen de polymeren bijvoorbeeld worden toegepast in  
automobielen onder de motorkap of zelfs in het  
motorblok.

25 De huidige commerciële processen voor de  
hydrogenering van dergelijke polymeren zijn omslachtig  
en duur. Zo wordt NBR opgelost in een geschikt  
oplosmiddel en daarna in aanwezigheid van een  
katalysator van een edelmetaal onder hoge druk en hoge  
30 temperatuur gehydrogeneerd met waterstof. Vervolgens  
moeten de katalysator en het oplosmiddel in een aparte  
processtap worden verwijderd.

Bovendien treden nog nevenreacties op bij  
het bereiken van hoge hydrogeneringsgraden, die  
35 resulteren in ongewenste vertakkingen van het polymeer

of zelfs aanleiding geven tot gelering.

Uit US-4,452,950 is het bekend om NBR in de vorm van een waterige dispersie te hydrogenen in aanwezigheid van hydrazine, een oxiderende verbinding  
5 en een metaalverbinding als katalysator. NBR is op zich meestal na de polymersatie reeds als een waterige dispersie in de vorm van een latex aanwezig. Ook kan het polymeer in de vorm van een waterige dispersie worden gebracht. Als katalysator wordt een  
10 metaalverbinding gebruikt van bijvoorbeeld koper of ijzer.

Dit levert op zich weliswaar een vereenvoudigde werkwijze voor de hydrogenering op, maar het is moeilijk om een hoge hydrogeneringsgraad te  
15 bereiken.

De uitvinding beoogt een werkwijze te verschaffen die bovengenoemd nadeel niet of in sterk verminderde mate bezit.

Verrassenderwijze wordt dit doel bereikt,  
20 doordat de hydrogenering wordt uitgevoerd in aanwezigheid van een radicaalvanger.

In de werkwijze volgens de uitvinding wordt onder verder dezelfde omstandigheden een hogere hydrogeneringsgraad bereikt. Een verder voordeel van de  
25 werkwijze volgens de uitvinding is dat nevenreacties ten minste sterk onderdrukt zijn ten opzichte van de bekende werkwijze, of zelfs afwezig zijn. Hierdoor wordt bereikt dat het ontstaan van ongewenste  
30 vertakkingen van het polymeer, of zelfs het optreden van ongewenste gelering achterwege blijft , zodat het polymeer zich goed laat compounderen en zich goed laat verwerken tot vormdelen.

Uit US-5,424,356 is het weliswaar bekend om

NBR te hydrogeneren, dat is gepolymeriseerd in aanwezigheid van een polymeriseerbare antidegradant, maar uit dit octrooischrift blijkt niet dat het gebruik van dergelijk NBR een gunstig effect zou hebben op het  
5 verloop van de hydrogeneringsreactie. Het gebruik van NBR dat is gepolymeriseerd in aanwezigheid van een antidegradant wordt uitgesloten in de werkwijze volgens de uitvinding.

Het vernetten van de latex tijdens het  
10 hydrogeneringsproces, zoals beschreven in Amerikaans octrooi US 4,452,950 staat vermeld in US 5,039,737 en US 5,442,009. In deze beide octrooien wordt een werkwijze beschreven om middels een nabehandeling met ozon de gelstructuren weer open te breken.

15 De onverzadigde polymeren die gehydrogeneerd kunnen worden middels de werkwijze volgens de uitvinding bevatten bijvoorbeeld 5-95 gewichts% van de geconjugeerde dieen-monomeer-eenheid en 95-5 gewichts% van de monomeereenheid die een  
20 nitrilgroep bevat. Bij voorkeur bevat het polymeer 50-80 gewichts% van de geconjugeerde dieen-monomeer-eenheid en 20-50 gewichts% van de monomeereenheid die een nitrilgroep bevat. Nog meer bij voorkeur bevat het polymeer 60-70 gewichts% van de geconjugeerde dieen-  
25 monomeer-eenheid en 30-40 gewichts% van de monomeereenheid die een nitrilgroep bevat. Specifieke voorbeelden van geconjugeerde dieen-monomeer-eenheden zijn 1,3-butadieen, 2,3-dimethylbutadieen, isopreen en 1,3-pentadieen. Bij voorkeur wordt 1,3-butadieen  
30 gebruikt. Specifieke voorbeelden van monomeereenheden die een nitrilgroep bevatten zijn acrylonitril en methacrylonitril. Bij voorkeur wordt acrylonitril gebruikt.

Bij voorkeur wordt als polymeer NBR gebruikt.

De polymeren die worden gebruikt in de werkwijze volgens de uitvinding kunnen worden bereid met behulp van verschillende werkwijzen, bijvoorbeeld met behulp van emulsie-polymerisatie, oplospolymerisatie en massapolymerisatie. Bij voorkeur worden de polymeren bereid met behulp van emulsiepolymerisatie, omdat daarbij het polymeer direct voorligt in de vorm van een latex.

De polymeren zijn bij voorkeur aanwezig in latexvorm tijdens de hydrogenering. De latexvorm is een waterige emulsie van polymeer, waarin allerlei toeslagstoffen aanwezig kunnen zijn zoals zeep en stabilisatoren. Een beschrijving van de latexvorm die bijvoorbeeld geschikt is voor de hydrogenering van onverzadigde polymeren volgens de werkwijze van de uitvinding staat beschreven in US 5,442,009.

Het polymeergehalte van de latex ligt bijvoorbeeld in het gebied van 1 tot 70 gewichts%, bij voorkeur tussen 5 en 40 gew%.

Het is mogelijk dat hydrazine aanwezig is tijdens de werkwijze volgens de uitvinding, omdat het als zodanig is toegevoegd. Het is ook mogelijk dat een hydrazinevrijmakende verbinding zoals bijvoorbeeld hydrazine hydraten, hydrazine acetaat, hydrazine sulfaat en hydrazine hydrochloride is toegevoegd. Bij voorkeur wordt gebruik gemaakt van hydrazine en hydrazine hydraat wanneer de hydrogenering van het onverzadigde polymeer in latex wordt uitgevoerd.

Hydrazine is bijvoorbeeld aanwezig ten opzichte van de dubbele bindingen in de polymeerketen in een molaire verhouding van 0.1:1 tot 100:1. Bij

voorkeur is deze verhouding gelegen tussen 0.8:1 en 5:1, met de meeste voorkeur tussen 0.9:1 en 2:1.

Oxiderende verbindingen die geschikt zijn voor de werkwijze van de uitvinding zijn bij voorbeeld  
5 lucht, zuurstof, ozon, peroxides, hydroperoxides, jood, jodaten, hypochloriet en soortgelijke verbindingen. Bijzonder geschikte oxiderende verbindingen worden gekozen uit de groep bevattende peroxides en hydroperoxides. Met de meeste voorkeur wordt gebruik  
10 gemaakt van waterstofperoxide.

De oxiderende verbinding is aanwezig ten opzichte van de dubbele bindingen in de polymeerketen in een molaire verhouding gelegen tussen 0.1:1 en 100:1. Bij voorkeur is deze verhouding gelegen tussen  
15 0.8:1 en 5:1, met de meeste voorkeur tussen 0.9:1 en 2:1.

Voorbeelden van geschikte radicaalvangers worden gegeven in Rubber Technology Handboek (ISBN 1-56990-145-7 (US), Hanser/Gardner Publications Inc.,  
20 Cincinatti Ohio, (1996), p. 269. Specifieke voorbeelden zijn derivaten van p-phenyleendiamine, van dihydroquinoline, van naftylamine en van difenylamine. Bij voorkeur wordt een derivaat van p-phenyleendiamine gebruikt. Met de meeste voorkeur wordt N-isopropyl-N'-  
25 phenyl-p-phenyleendiamine gebruikt.

Bij voorkeur wordt als radicaalvanger een verbinding gebruikt die niet oplosbaar is in water. De radicaalvanger wordt bij voorkeur vóór de hydrogenering toegevoegd aan het polymeer. Aan de waterige dispersie  
30 van het polymeer wordt de radicaalvanger bij voorkeur toegevoegd in de vorm van een emulsie.

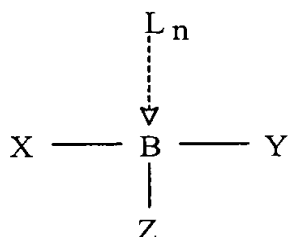
Goede resultaten worden bereikt indien de radicaalvanger wordt toegevoegd in een hoeveelheid van

0,1-1,0 gew. % ten opzichte van de hoeveelheid van het polymeer. Bij voorkeur wordt de radicaalvanger toegevoegd in een hoeveelheid van 0,1-0,5 gew. % ten opzichte van de hoeveelheid van het polymeer.

- 5 Bij voorkeur wordt de hydrogenering uitgevoerd in aanwezigheid van een katalysator. Zeer geschikt als katalysatoren zijn verbindingen die een element uit groep 13 van het periodiek systeem, bevatten, zoals gepubliceerd op de binnenkant van het kapt van het  
10 Handbook of Chemistry and Physics 67<sup>th</sup> edition 1986-1987, volgens de nieuwe IUPAC notatie.

Bij voorkeur bevat de katalysator Borium (B). Voorbeelden van geschikte B-bevattende katalysatoren zijn verbindingen met de algemene formule

15



- waarbij X, Y en Z onafhankelijk van elkaar gekozen worden uit de groep bevattende R, OR, OOR, NR<sub>2</sub>, SR, PR<sub>2</sub>,  
20 OC(=O)R en halogeenatomen, waarbij R een H atoom is of een alkyl, aryl, of cycloalkyl groep met 1-20 koolstof atomen, of een koolwaterstofgroep met 1-20 C-atomen bevattende een heteroatoom uit de groepen 14, 15, 16 en 17 van het Periodiek Systeem der Elementen;  
25 L is een electrondonerend ligand, zoals bij voorbeeld water, een amine, pyridine, bipyridine, triazine, pyrrool-, imidazool-, pyrazool-, pyrimidine en pyrazine-verbindingen, een ester, ether, een furaan, tetrahydrofuraan, pyranen, dioxaan, fosfine, fosfide,  
30 fosfaat, of een thioverbinding en n = 0 of 1.



Meer bij voorkeur wordt een boraat of een peroxyboraat gebruikt. Nog meer bij voorkeur wordt boorzuur ( $H_3BO_3$ ) gebruikt.

5 Zeer geschikt om als katalysator te worden gebruikt zijn tevens verbindingen die een metaalatoom bevatten in een oxidatietoestand van ten minste 4.

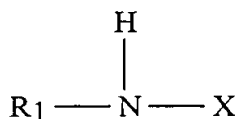
Voorbeelden van geschikte verbindingen zijn verbindingen die een titaniumatoom in oxidatietoestand 4 ( $Ti(IV)$ ), een vanadiumatoom in oxidatietoestand 5  
10 ( $V(V)$ ), een molybdeenatoom in oxidatietoestand 6 ( $Mo(VI)$ ) of een wolfraamatoom in oxidatietoestand 6 ( $W(VI)$ ) bevatten. Bij voorkeur wordt als katalysator een verbinding gebruikt die het  $W(VI)$  atoom bevat. Nog meer bij voorkeur wordt een zout van wolfraamzuur  
15 gebruikt. Met de meeste voorkeur wordt een natrium of kaliumzout van wolfraamzuur gebruikt.

De molaire verhouding van de katalysator tot de dubbele bindingen in de polymeerketen ligt bijvoorbeeld tussen 1: 1000 en 10:1. Bij voorkeur ligt  
20 de verhouding tussen 1: 50 en 1:2.

De volgorde van toevoegen van de verbindingen voor de hydrogeneringsreactie kan in beginsel willekeurig zijn. Bij voorkeur wordt echter de oxiderende verbinding na hydrazine toegevoegd, nog meer  
25 bij voorkeur wel zodanig, dat de concentratie van de oxiderende verbinding ten tijde van de hydrogeneringsreactie laag blijft.

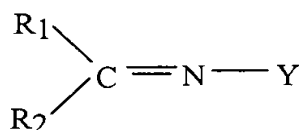
Alhoewel in de werkwijze volgens de uitvinding de vorming van vertakkingen of geldelen in  
30 het gehydrogeneerde polymeer zeer sterk is onderdrukt ten opzichte van de bekende werkwijze wordt een nog verder verbeterde werkwijze volgens de uitvinding verkregen indien voor tijdens of na de hydrogenering

tevens een verbinding wordt toegevoegd die voldoet aan formule I of II



formule I

5



formule II

waarbij

- 10  $\text{R}_1$  is een H-atoom, een alkyl of cycloalkylgroep met 1-30 C-atomen, of een aromaatgroep met 6-30 C-atomen en  $\text{R}_2$  is een alkyl of cycloalkylgroep met 1-30 C-atomen, of een aromaatgroep met 6-30 C-atomen,
- $\text{X}$  is gekozen uit de groep bevattende  $-\text{R}_3$ ,  $-\text{OR}_4$ ,  $-\text{SR}_4$ ,  $-\text{NR}_5\text{R}_6$ , waarbij  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  en  $\text{R}_5$  een H-atoom, een alkyl of cycloalkylgroep met 1-30 C-atomen of een aromaatgroep met 6-30 C-atomen zijn en  $\text{R}_6$  een alkyl of cycloalkylgroep met 1-30 C-atomen of een aromaatgroep met 6-30 C-atomen is
- 15  $\text{Y}$  is gekozen uit de groep bevattende  $-\text{R}_7$ ,  $-\text{OR}_8$ ,  $-\text{SR}_8$ ,  $-\text{NR}_9\text{R}_{10}$  en  $-\text{N}=\text{CR}_{11}\text{R}_{12}$ , waarbij  $\text{R}_7$ ,  $\text{R}_8$ ,  $\text{R}_9$ ,  $\text{R}_{10}$ ,  $\text{R}_{11}$  en  $\text{R}_{12}$  een H-atoom, een alkyl of cycloalkylgroep met 1-30 C-atomen of een aromaatgroep met 6-30 C-atomen zijn, en waarbij  $\text{R}_3$ - $\text{R}_{12}$  tevens een of meerdere heteroatomen kunnen
- 25 bevatten uit de groepen 13, 14, 15, 16 of 17 van het Periodiek Systeem der Elementen.

Onder het Periodiek Systeem der Elementen wordt verstaan het Periodiek Systeem zoals hiervoor gedefiniëerd.

Door het toevoegen van een dergelijke  
verbinding wordt de vernettingsreactie sterk of geheel  
onderdrukt. Verder heeft toevoeging van de verbindingen  
volgens de uitvinding het voordeel, dat geen ozonolyse  
5 hoeft te worden uitgevoerd om vernette polymeerketens  
te verbreken.

Bij voorkeur worden verbindingen toegepast,  
waarbij  $R_1$  een H-atoom is.

Voorbeelden van verbindingen die voldoen  
10 aan formule I zijn primaire en secundaire amines,  
hydroxylamine, derivaten van hydroxylamine en  
gesubstitueerde hydrazines, dithiocarbamylsulfenamide-,  
thiuram en dithiocarbamaat verbindingen. Specifieke  
voorbeelden zijn methylamine, ethyleendiamine,  
15 dodecylamine, ethanolamine, cyclohexyldiamine, o-  
phenyleendiamine, 3,4-tolueendiamine, 1,8-  
naftaleendiamine, aniline, methylhydrazine,  
phenylhydrazine, o-aminophenol, o-aminobenzoëzuur,  
hydroxylamine, N-isopropyl hydroxylamine, O-  
20 methylhydroxylamine, O-t-butylhydroxylamine en de  
zwavelverbindingen tetramethylthiuram disulfide, N-  
oxydiethyleendithiocarbamyl-N'-oxydiethyleen-  
sulfenamide. Bij voorkeur worden verbindingen toegepast  
die voldoen aan formule I, waarbij  $R_3$  een aromatisch  
25 groep is met 6-15 C-atomen,  $R_4$  een waterstof atoom is,  
of een alkylgroep met 1-5 C-atomen,  $R_5$  een waterstof  
atoom, een alkylgroep met 1-6 C-atomen of een  
aromatische groep met 6-10 C-atomen is en  $R_6$  een  
alkylgroep met 1-6 C-atomen of een aromaatgroep met 6-  
30 10 C-atomen is, waarbij  $R_3$ - $R_6$  tevens een of meerdere  
heteroatomen kunnen bevatten uit de groepen 13, 14, 15,  
16 of 17 van het Periodiek Systeem der Elementen. Met  
de meeste voorkeur worden hydroxylamine of ortho-

aromatische diamines toegepast.

Voorbeelden van verbindingen die voldoen aan formule II zijn iminen, azinen, hydrazonen, semicarbazonen, oximen en benzothiazolen. Specifieke  
5 voorbeelden zijn N-phenyl-butylimine, N-isopropyl-benzaldehyde-imine, aceton azine, benzaldehyde azine, cyclohexanon azine, benzaldehyde hydrazone, benzophenon hydrazone, benzaldehyde oxim, p-nitrobenzaldehyde oxim, o-, p-, en m-chloorbenzaldehydeoxim, cyclohexanon oxim,  
10 acetonoxim, 2-mercaptobenzothiazole, N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide methylethyl ketonoxim, benzophenon oxim.

Met voorkeur worden verbindingen toegepast die voldoen aan formule II, waarbij  $R_7$  een aromatische  
15 groep is, die 6-10 C-atomen bevat,  $R_8$  een waterstof atoom of een alkylgroep met 1-6 C-atomen is,  $R_9$ - $R_{11}$  een waterstof atoom, een alkylgroep met 1-6 C-atomen, of een aromaatgroep met 6-10 C-atomen zijn, en  $R_{12}$  een alkylgroep met 1-6 C-atomen of een aromaatgroep met 6-  
20 10 C-atomen is, waarbij  $R_7$ - $R_{12}$  tevens een of meerdere heteroatomen kunnen bevatten uit de groepen 13, 14, 15, 16 of 17 van het Periodiek Systeem der Elementen. Met meer voorkeur worden verbindingen die voldoen aan formule II toegepast, waarbij Y een -OH-groep is. Met  
25 de meeste voorkeur wordt een verbinding toegepast die voldoet aan formule II, waarbij Y een OH-groep is,  $R_1$  een H-atoom en  $R_2$  een alkyl of cycloalkylgroep met 1-15 C-atomen of een arylgroep met 6-10 C-atomen.

Voorbeelden van deze verbindingen zijn benzaldehyde  
30 oxim, propionaldehyde oxim en dodecylaldehyde oxim.

Verbindingen die voldoen aan de beschrijving van formule I worden bij voorkeur toegevoegd na de hydrogeneringsreactie, met meer

voorkeur voor of tijdens afscheiding van het gehydrogeneerde polymeer, met de meeste voorkeur aan het gehydrogeneerde polymeer tijdens een nabehandeling. Verrassenderwijs wordt de vernettingsreactie in het

5 gehydrogeneerde polymeer daarbij nog verder onderdrukt. Met name de vernetting tijdens opslag van het polymeer wordt sterker onderdrukt. Dit is bijvoorbeeld van belang indien een gehydrogeneerd polymeer met een hoog molecuulgewicht wordt gebruikt. Bij een dergelijk

10 polymeer worden de reologische eigenschappen door het optreden van een vernettingsreactie sterk beïnvloed.

Hydroxylamine wordt bij voorkeur toegevoegd aan het gehydrogeneerde polymeer in de vorm van een waterige oplossing. Met de meeste voorkeur wordt het

15 gehydrogeneerde polymeer in contact gebracht met een 1-20 gew% oplossing van hydroxylamine in water.

Met meer voorkeur wordt een combinatie van een oxim, met de algemene formule II, waarbij Y een OH-groep is, R<sub>1</sub> een H-atoom en R<sub>2</sub> een alkyl of

20 cycloalkylgroep met 1-15 C-atomen of een arylgroep met 6-10 C-atomen en hydroxylamine toegevoegd. Het oxim wordt daarbij bij voorkeur toegevoegd voor of tijdens de hydrogenering van het polymeer, terwijl het hydroxylamine bij voorkeur wordt toegevoegd tijdens

25 nabehandeling van het gehydrogeneerde polymeerkruim.

Met nog meer voorkeur is een verbinding volgens formule I of II aanwezig tijdens kneden van gehydrogeneerd polymeer bij verhoogde temperatuur. Bij het kneden ligt de temperatuur bij voorkeur tussen 50

30 en 300 °C, met de meeste voorkeur tussen 100 en 200 °C.

Met de meeste voorkeur wordt het gehydrogeneerde polymeer gekneed in aanwezigheid van een verbinding volgens formule I, waarbij tevens een

carbonyl-groep bevattende verbinding, bijvoorbeeld een aldehyde of keton, aanwezig is. Een keton heeft daarbij de meeste voorkeur. Voorbeelden van geschikte ketonen zijn acetofenon, benzofenon en 2-dodecylketon. Hierdoor  
5 wordt de afbraak van knooppunten onder invloed van de verbindingen volgens de uitvinding nog versneld, waardoor het kneden kan plaatsvinden gedurende kortere tijd en/of op een lagere temperatuur. Bijzondere voorkeur genieten o-aromatische diamines als  
10 verbindingen volgens formule I in combinatie met een keton. Bij voorkeur worden o-phenylenediamine of 3,4-tolueendiamine toegepast.

De hydrogenering kan zowel batchgewijs, als continu worden uitgevoerd. Gesloten of geopende vaten  
15 kunnen worden toegepast.

Het is mogelijk dat de hoeveelheid te hydrogeneren dubbele bindingen slechts een deel uitmaakt van de totale hoeveelheid aanwezige dubbele bindingen in de polymeerketen.

20 De hydrogeneringsgraad is  $(A/B) \times 100\%$ , waarbij A de hoeveelheid dubbele bindingen is dat ten gevolge van de hydrogeneringsreactie verzadigd is en B de oorspronkelijke hoeveelheid dubbele bindingen is. De werkwijze van de onderhavige uitvinding verschaft  
25 polymeren die bijvoorbeeld een hydrogeneringsgraad groter dan 60% hebben. Bij voorkeur is de hydrogeneringsgraad groter dan 80%. De werkwijze is bij uitstek geschikt om polymeren te bereiden met een hydrogeneringsgraad groter dan 90%.

30 De hydrogenerings-reactietemperatuur ligt tussen 0° en 250 °C. Bij voorkeur ligt de temperatuur tussen 20° en 150 °C. Nog meer bijvoorkeur ligt de

temperatuur tussen 30° en 80 °C.

Tijdens de hydrogenering in een latex kan een weinig oplosmiddel voor het onverzadigde polymeer aanwezig zijn. De hoeveelheid oplosmiddel kan dan  
5 bijvoorbeeld variëren tussen 0 en 20 gew% (oplosmiddel relatief ten opzichte van polymeer).

De duur van de hydrogenering ligt bijvoorbeeld tussen 1 minuut en 24 uur. Bij voorkeur ligt de hydrogeneringstijd tussen 1 uur en 12 uur.

10 De werkwijze zal hierna volgend worden uitgewerkt aan de hand van een aantal voorbeelden, zonder hiertoe echter beperkt te zijn.

De hydrogeneringsgraad is in vrijwel alle gevallen bepaald met behulp van <sup>1</sup>H-NMR op een Bruker 200  
15 MHz-apparaat. De meting werd uitgevoerd aan geprecipiteerd polymeer, dat werd opgelost in gedeutereerd chloroform. De hydrogeneringsgraad werd berekend uit de integraalverhouding van de olefinische protonen, die liggen tussen 5,2 - 5,6 ppm, en het  
20 proton naast de nitrilgroep, gelegen tussen 2,35 - 2,65 ppm.

#### Vergelijkend Experiment A

Aan 4 liter latex die 25 gew.% van Nysin <sup>TM</sup>  
25 33-3 bevatte, een NBR met een gehalte aan butadiëenmonomeereenheden van 67 gew.%, werd in een geroerd vat een mengsel toegevoegd van 620 gram hydrazine monohydraat, 100 gram boorzuur 500 gram water en enkele druppels siliconenolie. Nadat de temperatuur  
30 op 40 °C was gebracht werd in 12 uur 1615 gram van een 30% (m/m) oplossing van waterstofperoxide in water toegevoegd. Van de latex werd daarna 50 gram geprecipiteerd in 400 gram van een van een 0,5% (w/w)

oplossing van  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en gedurende 48 uur in een 50% (w/w) oplossing van hydroxylamine in water. De hydrogeneringsgraad was 82%.

5 Voorbeeld 1

Vergelijkend experiment A werd herhaald, maar aan de latex was 1 gew. %, op basis van de hoeveelheid Nysin <sup>™</sup> 33-3, van de radicaalvanger Flexone 11 L toegevoegd. Flexon 11 L is een emulsie van N-1,4-  
10 dimethylphenyl(-N'-phenyl)-p-phenyleendiamine (7PPD). De hydrogeneringsgraad bleek 89% te bedragen.

Uit vergelijking van voorbeeld 1 en vergelijkend experiment A blijkt dat door toevoeging van de radicaalvanger in voorbeeld I een hogere  
15 hydrogeneringsgraad wordt bereikt onder verder dezelfde omstandigheden.

Vergelijkend experiment B

Van de gehydrogeneerde latex uit  
20 vergelijkend experiment A wordt 500 gram latex afgescheiden. Onder krachtig roeren wordt het polymeer van de latex geprecipiteerd door 15 gram van een 36 %-tige (op massabasis) oplossing van  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  toe te druppelen. Het geprecipiteerde polymeer wordt  
25 vervolgens in ongeveer 16 uur bij 70 C aan de lucht gedroogd. Het polymeer lost daarna volledig op in chloroform.

Vervolgens wordt een mengsel van 40 gram van het polymeer en 2 gram o-phenyleendiamine bij een  
30 temperatuur van 150 C in een Brabender <sup>™</sup> plasticorder gekneed. Na 10 minuten wordt getracht het polymeer op te lossen in chloroform. Daarbij blijkt het polymeer geldelen te bevatten.



Voorbeeld 2

Vergelijkend voorbeeld B wordt herhaald,  
maar nu wordt gehydrogeneerde latex, verkregen uit  
5 voorbeeld 1, gebruikt. Dit polymeer bleek ook na kneden  
in de Brabender™ plasticorder nog steeds volledig op te  
lossen in chloroform.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor de hydrogenering van een polymeer  
5 dat is opgebouwd uit geconjugeerde  
dieenmonomereenheden en monomeereenheden die een  
nitrilgroep bevatten, waarbij de hydrogenering  
wordt uitgevoerd in aanwezigheid van hydrazine, en  
een oxiderende verbinding, met het kenmerk, dat de  
10 hydrogenering wordt uitgevoerd in aanwezigheid van  
een radicaalvanger, waarbij het gebruik van NBR  
dat is gepolymeriseerd in aanwezigheid van een  
antidegradant wordt uitgesloten.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,  
15 dat als polymeer NBR wordt gebruikt.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het  
kenmerk, dat als radicaalvanger N-isopropyl-N'-  
fenyl-p-fenyleendiamine wordt gebruikt.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1 - 3, met  
20 het kenmerk, dat de hydrogenering wordt  
uitgevoerd in aanwezigheid van een verbinding die  
een element uit groep 13 van het periodiek  
systeem bevat als katalysator, inclusief het  
gebruik als polymeer van NBR dat is  
25 gepolymeriseerd in aanwezigheid van een  
polymeriseerbare antidegradant.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1 - 3, met  
het kenmerk, dat de hydrogenering wordt  
uitgevoerd in aanwezigheid van een verbinding die  
30 een metaalatoom bevat in een oxidatietoestand van  
ten minste 4, als katalysator, inclusief het  
gebruik als polymeer van NBR dat is  
gepolymeriseerd in aanwezigheid van een

polymeriseerbare antidegradant.

6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-5, met het kenmerk, dat de molaire ratio reducerende verbinding/dubbele bindingen ligt tussen 0.9/1 en 2/1.
7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat de molaire ratio oxiderende verbinding/ dubbele bindingen ligt tussen 0.9/1 en 2/1.
8. Werkwijze volgens een der conclusies 1-7 met het kenmerk, dat de oxiderende verbinding na hydrazine aan het reactiemengsel wordt toegevoegd.
9. Werkwijze volgens een der conclusies 1-8 met het kenmerk, dat het polymeer in latexvorm aanwezig is.
10. Werkwijze volgens een der conclusies 1-9 , met het kenmerk, dat de oxiderende verbinding waterstofperoxyde is.